

# LOS BIOSÓLIDOS PIROLIZADOS COMO ENMIENDA ORGÁNICA: ¿QUÉ CONDICIONES DE PIROLÍISIS OBTIENEN MEJORES RESULTADOS AGRONÓMICOS? EL CASO DE ESTUDIO DE *Lolium perenne*

**Marina Paneque<sup>1</sup>, José María de la Rosa<sup>1</sup>, Carlos Aragón<sup>2</sup>, Heike Knicker<sup>1</sup>**

(1) Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología de Sevilla (IRNAS-CSIC). Av. Reina Mercedes 10, Sevilla., (2) Centro de las Nuevas Tecnologías del Agua (CENTA). Autovía A-49, km 28. Carrión de los Céspedes, Sevilla. Email: mpaneque@irnas.csic.es

## Resumen

Los biosólidos, residuos orgánicos sólidos, semisólidos o líquidos que resultan del tratamiento de las aguas residuales, se emplean en agricultura con un doble propósito, por una parte disminuir la cantidad de residuos orgánicos depositados en vertederos y por otra parte aportar nutrientes y mejorar las condiciones agronómicas del suelo. El biochar es un producto sólido rico en carbono que resulta de la degradación térmica de biomasa en ausencia de oxígeno mediante un proceso conocido como pirólisis. En los últimos años se han estudiado los efectos de transformar los residuos orgánicos en biochar mediante distintas técnicas pirolíticas. En relación a los biosólidos, la pirólisis húmeda se ha considerado como un tratamiento alternativo a los ya establecidos para higienizar y estabilizar este material. Sin embargo, es necesario evaluar si los biosólidos pirolizados tienen propiedades beneficiosas para el suelo y los cultivos y es posible utilizarlos como enmienda efectiva en suelos. El objetivo principal de este estudio fue determinar los cambios que experimentan los biosólidos, relacionados con su potencial agronómico, al someterlos a pirólisis húmeda. Para ello, lodos procedentes de la planta experimental de tratamiento de aguas residuales de Carrión de los Céspedes (Sevilla) se pirolizaron mediante pirólisis húmeda. Se aplicaron dos tiempos de residencia en el reactor (30 min y 1 h) y dos temperaturas (200 y 260°C) diferentes. Posteriormente se caracterizaron los lodos pirolizados usando diversas técnicas de análisis. Se midió su contenido en Carbono, Nitrógeno, pH, contenido en materia orgánica, nutrientes disponibles, contenido en metales pesados e hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs). Por último, este estudio evaluó la germinación y crecimiento de *Lolium perenne* en un suelo típico del área Mediterránea (Cambisol) enmendado con estos lodos pirolizados mediante un experimento de incubación. Los lodos pirolizados a menor temperatura presentaron características más adecuadas para su uso como enmienda orgánica en el Cambisol estudiado que aquellos pirolizados a 260°C. La aplicación de lodos pirolizados en el suelo disminuyó la tasa de germinación de *Lolium perenne* en comparación con el control, pero aumentó significativamente la producción de biomasa total por maceta.

**Palabras clave:** lodo de depuradora, hidrochar, pirochar, experimento de incubación

## 1. Introducción

Los biosólidos son residuos orgánicos sólidos, semisólidos o líquidos que resultan del tratamiento de las aguas residuales. La implementación de la Directiva de Tratamiento de Aguas Residuales Urbanas (91/1271/EC) ha forzado a los países de la Unión Europea (UE) a mejorar sus sistemas de recogida y tratamiento de aguas residuales, lo que ha provocado un incremento en la producción anual de biosólidos de casi un 50% desde 1992 a 2005 (Kelessidis y Stasinakis, 2012). Además, la implementación de esta Directiva en los nuevos países miembros hace que esta cifra siga aumentando y se estima que exceda los 13 millones de toneladas en peso seco por año en 2020 (Kelessidis y Stasinakis, 2012). Por otro lado, la necesidad de reducir los residuos

biodegradables en vertederos ha favorecido la transformación de residuos orgánicos en productos de valor añadido útiles en agricultura. Los biosólidos no han quedado exentos de esta tendencia y la UE ha promovido y regulado su uso como enmienda agrícola (Directiva UE 86/278/EEC y Working Document on Sludge, UE, 2000). Esta regulación prohíbe la aplicación directa de los lodos al suelo e indica los posibles tratamientos que deben aplicarse dependiendo del uso final del lodo (pastos, forraje, fruticultura, horticultura, etc). En este sentido, la pirólisis se ha considerado recientemente como un posible tratamiento que permite higienizar y estabilizar el lodo. La pirólisis es un tratamiento térmico que se caracteriza por la ausencia de oxígeno durante el proceso de carbonización. Cuando la pirólisis de la materia orgánica se hace en presencia de agua se denomina pirólisis húmeda y el producto resultante varía en sus propiedades físico-químicas al obtenido mediante pirólisis seca (pirólisis en ausencia de agua).

Los beneficios del uso de biosólidos como enmienda orgánica en suelos agrícolas radican en que tienen un contenido relativamente alto en nitrógeno (N) y fósforo (P). El contenido de N oscila entre <0,1 y 18% con una media de 3,3%, mientras que el contenido de fósforo puede variar desde un 0,1% a un 14%, según la naturaleza del lodo y el tratamiento al que haya sido sometido (Sommers, 1997). Además, la adición de biosólidos al suelo permite aumentar el contenido de materia orgánica de los mismos, contribuyendo a la restauración de sus propiedades químicas y físicas (Werther y Ogada, 1999). Por otro lado, hay que tener en cuenta la posible presencia de metales pesados y contaminantes orgánicos como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) en este residuo antes de aplicarlo al suelo. Además, la pirólisis de biosólidos va a producir cambios en las características físico-químicas de los mismos, modificando su potencial agronómico y sus posibles efectos nocivos. Estos cambios deben estudiarse para poder determinar cuáles son las condiciones de pirólisis que permiten obtener un biosólido pirolizado con las propiedades físico-químicas más adecuadas para su uso como enmienda orgánica en agricultura. Por tanto, el objetivo de este trabajo es estudiar los cambios ocurridos tras la pirólisis de biosólidos, bajo diferentes condiciones de tiempo y temperatura, en relación a sus propiedades agronómicas (contenido en materia orgánica, pH, nutrientes y contaminantes orgánicos) así como evaluar el efecto de su uso como enmienda orgánica en un Cambisol típico del área mediterránea mediante un experimento de invernadero con *Lolium perenne*.

## 2. Material y Métodos

### 2.1 Biosólido

El biosólido usado en este estudio es un lodo secundario procedente de un sistema de aireación prolongada, que posteriormente se ha acumulado en un espesador para reducir el contenido de agua. El material procede de la Fundación Centro de las Nuevas Tecnologías del Agua (CENTA) que depura las aguas de Carrión de los céspedes, una localidad de 3000 habitantes. El biosólido recolectado se secó a temperatura ambiente y se homogeneizó antes de comenzar con los experimentos.

### 2.2 Pirólisis

La pirólisis del biosólido se llevó a cabo en el Leibniz-Institut für Agrartechnik Potsdam-Bornim e.V., Alemania). Parte del biosólido recolectado se pirolizó mediante pirólisis húmeda (PirH) en un reactor de 1 L de capacidad (Parr reactor series 452, IL, USA) provisto de una resistencia externa y sensores internos para medir la presión y la temperatura. Se aplicaron dos tiempos de residencia (30 min y 1 h) y dos temperaturas (200 y 260°C). Para cada temperatura y tiempo, 250 gramos de biosólido seco se mezclaron con 450 g de agua destilada. Durante la pirólisis se agitó la mezcla a una velocidad constante de 90 rpm. Una vez concluido el tiempo de pirólisis se dejó

enfriar el reactor 15 horas y posteriormente se filtró la mezcla y se secó el biosólido pirolizado obtenido a 60°C durante 48h. También se pirolizó otra parte del biosólido mediante pirólisis seca (PirS) en un horno vertical de cerámica a 600°C durante 1 hora.

### 2.3 Caracterización de los materiales producidos

La determinación del contenido total de C y N se realizó usando un analizador elemental modelo Elemental Vario EL microanalyzer (Elementar Analysen systeme GmbH, Hanau, Germany). El contenido de materia orgánica se determinó con se indica en la norma ASTM D 2974-8. El pH se midió en agua destilada, usando un ratio muestra:agua de 1:10. La extracción y determinación de los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) se realizó como se describe en De la Rosa y col., 2016.

### 2.4 Experimento de incubación en invernadero

Los biosólidos pirolizados (pirobiosólidos) obtenidos y el biosólido sin tratar se aplicaron como enmienda orgánica en un Cambisol cálcico típico del área Mediterránea. Se prepararon macetas con 150 gramos de suelo y una cantidad de enmienda equivalente a 5 y 25 t ha<sup>-1</sup>. Se prepararon 4 réplicas para cada tratamiento y dosis. También se prepararon macetas control, sin adición de enmienda (n=4). En cada maceta se sembraron 25 semillas de *Lolium perenne* y se añadió agua para ajustar la humedad del suelo a un 60% de la capacidad de campo. Las macetas se trasladaron a un invernadero durante 80 días. La cantidad de agua añadida durante los 80 días fue de 166 L m<sup>-2</sup> que es equivalente a 760 L m<sup>-2</sup> por año. Los parámetros evaluados durante el experimento fueron la tasa de germinación y supervivencia, contando el número de plantas vivas periódicamente, y la producción de biomasa, cortando, secando y pesando las hojas producidas cada 15 días. Para el análisis estadístico se usó el programa SPSS versión 17.0 (SPSS, Chicago, IL, USA). Se aplicó el test no-paramétrico Kolmogorov-Smirnov para estudiar la normalidad de los datos obtenidos en relación al número de plantas activas y la producción de biomasa. Dado que las dos variables fueron no normales se usó el test U de Mann-Whitney para evaluar las diferencias entre los diferentes tratamientos ( $P \leq 0.05$ ).

## 3. Resultados y Discusión.

### 3.1 Caracterización

El biosólido sin tratar contiene un 44% de materia orgánica (MO). Este parámetro, al igual que el contenido de carbono (C), disminuyó tras la PirH en mayor grado conforme se aumentó el tiempo y la temperatura. Sin embargo, la mayor pérdida de MO y de porcentaje de C se observó con el tratamiento de PirS (18,1 % de MO; 16,8 % de C). En relación al pH, la PirH disminuyó el pH del BS desde 7,5 hasta 6,2 (PirH\_200\_0.5). La PirS, sin embargo, aumentó el pH del biosólido hasta 10,0.

La pérdida de nitrógeno (N) tras ambos tipos de pirólisis fue mayor que la de C. La cantidad de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>2</sub> y NO<sub>3</sub> aumentó en todos los casos tras la PirH, sugiriendo un potencial fertilizante. Durante la PirS, sin embargo, se perdió todo el NO<sub>2</sub> y NO<sub>3</sub>, y también la mayor parte del NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. El aumento de amonio durante la pirólisis húmeda está en consonancia con los resultados obtenidos por otros autores (Sohn y Ho, 1995). Por otro lado, la disponibilidad de P disminuyó tras la PirH, para todas las condiciones de temperatura y tiempo, mientras que este parámetro aumentó más del doble tras la PirS.

Tabla 1. Caracterización del biosólido sin tratar y de los pirobiosólidos

Muestra	Materia orgánica % PS <sup>1</sup>	pH	C (%)	N (%)	NH <sub>4</sub> -N mg kg <sup>-1</sup>	NO <sub>2</sub> -N mg kg <sup>-1</sup>	NO <sub>3</sub> -N mg kg <sup>-1</sup>	PO <sub>4</sub> -P mg kg <sup>-1</sup>	Σ13 EPA HAPs <sup>2</sup> μg kg <sup>-1</sup>
BS	44,8	7,5	24,5	3,2	122,5	0,04	0,57	338	14976
PirH_200_0.5	36,9	6,7	23,3	2,5	542,1	0,76	1,26	177	15197
PirH_200_3	35,3	6,2	23,3	2,4	341,0	0,36	0,44	232	23337
PirH_260_0.5	32,0	6,3	22,5	2,0	238,9	0,09	0,47	349	24374
PirH_260_3	29,0	6,4	22,4	1,9	256,4	0,04	-	305	29215
PirS_600_1	18,1	10,0	16,8	1,6	0,3	-	-	733	11386

\*1PS: peso seco

\*2 HAPs (Hidrocarburos aromáticos policíclicos): NAP, ANY, ANA, FLU, PHE, ANT, FLT, PYR, BaA, CHR, BbF, BaP, IPY.

En cuanto a los HAPs, su contenido total es relativamente elevado (De la Rosa y col., 2016) y se incrementa con el tiempo de reaccion en la PirH. Bajo las condiciones de este ensayo, la PirS ha sido más favorable para reducir la presencia de estos contaminantes persistentes, probablemente debido a que la mayor temperatura de pirólisis permite la descomposición de los HAPs mas volátiles.

3.2 Experimento de incubación en invernadero

En relación al experimento de incubación en invernadero, se observó una disminución en la tasa de germinación en las macetas enmendadas con los biosólidos sometidos a PirH, mientras que aquellas enmendadas con el biosólido tratado con PirS presentaron una tasa de germinación igual al control. Este hecho puede deberse a un efecto tóxico de los HAPs (Tabla 1). Sin embargo, a pesar de la disminución en la tasa de germinación, la PirH produjo una mayor producción de biomasa por maceta que la PirS, siendo los biosólidos tratados a 200°C los que presentaron mejores resultados, independientemente del tiempo de residencia. Por otro lado, no se observaron diferencias significativas en función de la dosis aplicada.

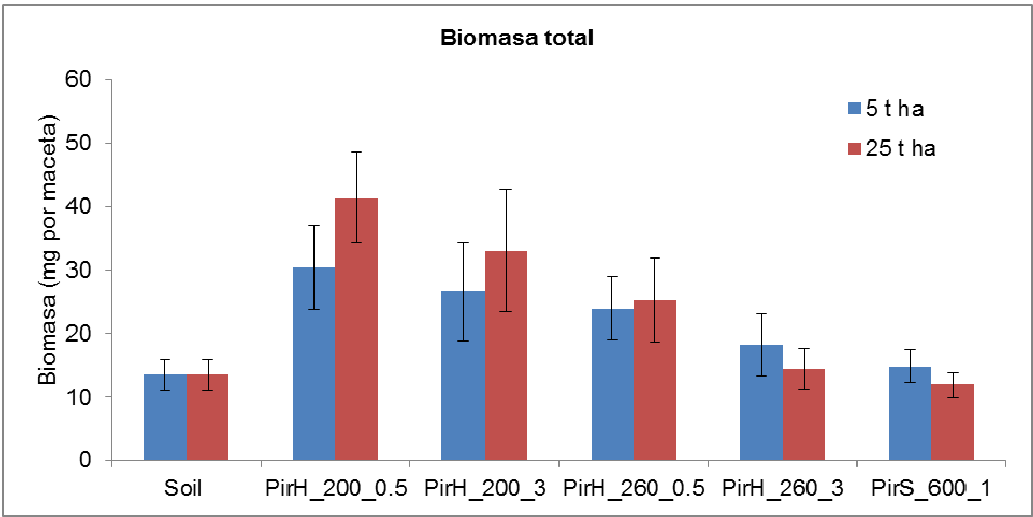


Figura 1. Producción total de biomasa vegetal para cada tratamiento al final del experimento de incubación.

#### 4. Conclusiones.

Los pirobiosólidos resultantes de la pirólisis húmeda (PirH) presentaron un mayor contenido en MO, un menor pH y un mayor contenido de nitrógeno biodisponible que el material tratado con PirS. Sin embargo la presencia de HAPs se incrementó durante la pirólisis en vía húmeda. La PirH a 200 °C, independientemente del tiempo de residencia, parece ser el tratamiento más adecuado para el crecimiento de *Lolium perenne*. Siendo conscientes de que este estudio se trata de un ensayo a corto plazo en invernadero y por tanto que no es posible extrapolar de una manera directa estos resultados a las condiciones de campo. En cualquier caso, considerando que los suelos agrícolas de la región Mediterránea son generalmente neutros o alcalinos, en muchos casos pobres en nutrientes y con un bajo contenido de MO, los resultados de este estudio indican que la PirH sería más recomendable que la PirS.

#### 5. Bibliografía.

- De la Rosa J.M., Paneque M., Hilber I., Blum F., Knicker H., Bucheli T.D., 2016. Assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar and biochar-amended agricultural soil from Southern Spain. *J. Soils Sediments* 16, 557-565.
- Kelessidis A., Stasinakis A.S., 2012. Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries. *Waste Management* 32, 1186–1195.
- Sohn M., Ho C.T., 1995. Ammonia Generation during Thermal Degradation of Amino Acids. *J. Agric. Food Chem.* 43, 3001-3003.
- Sommers L.E., 1977. Chemical composition of sewage sludges and analysis of their potential use as fertilizers. *J. Environ. Qua.* 6, 225-232.
- Werther J., Ogada T., 1999. Sewage sludge combustion. *Prog. Energ. Combust.*, 25, 55-116.

#### 6. Agradecimientos

Los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO, Gobierno de España) y al programa Marie Curie Integration Fellowships de la Unión Europea por la financiación de los proyectos PCGL2012-37041 y PCIG12-GA-2012-333784 respectivamente. Se agradece al Ministerio de Educación y Cultura (Gobierno de España) la financiación de la beca FPU (FPU 13/05831) de Dña. Marina Paneque.